



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

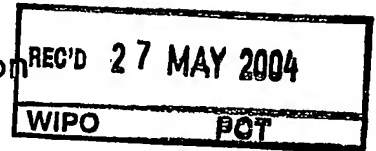
18. 03. 2004

EP04/50314

Bescheinigung

Certificate

Attestation



Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405210.0

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03405210.0  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 27.03.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Faserreaktive Azofarbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09B/

Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

Faserreaktive Azofarbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivfarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasermaterialien.

Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Applikation, aufweisen.

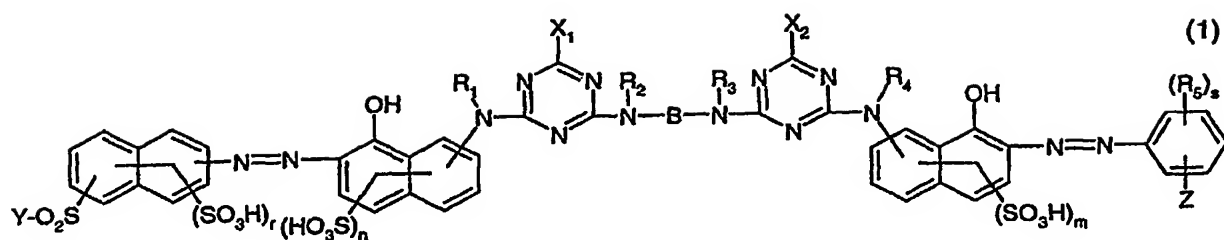
Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. Von den bekannten Farbstoffen werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Die aus der US-A-4,323,497 bekannten Farbstoffe sind bezüglich der verwendeten Diazokomponenten symmetrisch und weisen hinsichtlich der obigen Eigenschaften noch gewisse Nachteile auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen. Sie sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Farbstoffen die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Reaktivfarbstoffe der Formel (1)



worin

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten,

$(R_6)_s$  für s gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Sulfo, Carboxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy steht,

B ein aliphatisches Brückenglied ist,

$X_1$  und  $X_2$  Halogen sind,

r eine ganze Zahl von 0 bis 2,

s eine ganze Zahl von 0 bis 3, und

n und m unabhängig voneinander die Zahl 1 oder 2 bedeuten, und

Z eine faserreaktive Gruppe der Formel

$-\text{SO}_2-\text{Y}$  (2a),

$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_k-\text{SO}_2-\text{Y}$  (2b),

$-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_l-\text{SO}_2-\text{Y}$  (2c),

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$  (2d) oder

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$  (2e)

ist, worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

k und l unabhängig voneinander für die Zahl 2, 3 oder 4 stehen, und

Y Vinyl oder einen Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$  bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

Die Farbstoffe der Formel (1) enthalten mindestens zwei vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 4 oder 5 Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vorliegen. Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, Salze eines organischen Amins oder Mischungen davon in

Betracht. Als Beispiele seien Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, das Salz des Mono-, Di- oder Triethanolamins oder Na/Li- oder Na/Li/NH<sub>4</sub>-Mischsalze genannt.

Die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> im Reaktivfarbstoff der Formel (1) sind als Alkylreste geradkettig oder verzweigt. Die Alkylreste können weitersubstituiert sein, z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy. Als Beispiele seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, sowie die entsprechenden durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituierten Reste. Als Substituenten sind Hydroxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere Hydroxy oder Sulfato und vorzugsweise Hydroxy bevorzugt.

Bevorzugt sind R<sub>1</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> sind bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Gemäss einer interessanten Ausführungsform bedeutet hierbei einer der Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und der andere der Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

Besonders bevorzugt sind R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl kommen für R<sub>5</sub> unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy kommen für R<sub>5</sub> unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

Als Halogen kommen für R<sub>5</sub> unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Bei B handelt es sich z.B. um geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das einfach oder mehrfach durch -O- oder -NR<sub>6</sub>-, vorzugsweise -O-, unterbrochen sein kann, wobei R<sub>6</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere Wasserstoff bedeutet. B steht bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere Hydroxy, substituiert ist, und besonders bevorzugt für unsubstituiertes geradkettiges oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl. Beispiele für bevorzugte Reste B sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2-Hydroxy-1,3-propylen, 1,4-Butylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 2-Methyl-1,5-pentylen, 1,6-Hexylen.

Von besonderem Interesse als Brückenglieder B sind solche C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, die der Formel -CH<sub>2</sub>-CH(R<sub>7</sub>)- oder -(R<sub>7</sub>)CH-CH<sub>2</sub>- entsprechen, worin R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl. Ganz besonders wichtig für B ist die Bedeutung 1,2-Propylen.

Bevorzugt sind X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander Chlor oder Fluor und insbesondere Chlor. Die Reste X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> sind identisch oder nicht identisch, vorzugsweise sind die Reste X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> identisch und bedeuten Chlor.

r steht bevorzugt für die Zahl 1 oder 2, insbesondere 1.

s steht bevorzugt für die Zahl 0, 1 oder 2, insbesondere 0 oder 1.

n und m stehen jeweils bevorzugt für die Zahl 2.

Bevorzugt ist Z ein Rest der Formel (2a), (2b) oder (2c), insbesondere der Formel (2a), worin k, l und Y die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Als alkalisch abspaltbare Gruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, insbesondere -Cl oder -OSO<sub>3</sub>H und besonders bevorzugt -OSO<sub>3</sub>H.

Beispiele für geeignete Reste Y sind dementsprechend Vinyl, β-Brom- oder β-Chlorethyl,

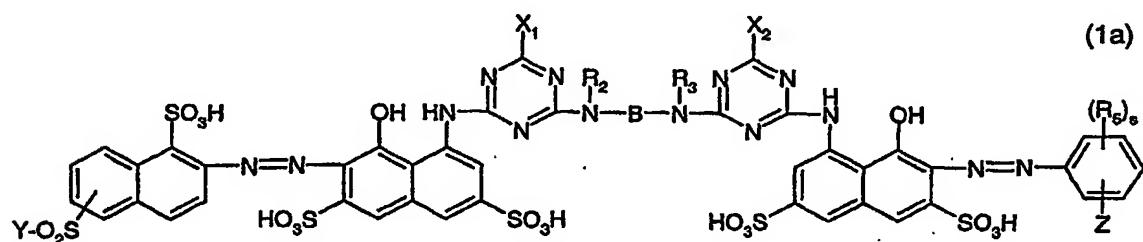
$\beta$ -Acetoxyethyl,  $\beta$ -Benzoyloxyethyl,  $\beta$ -Phosphatoethyl,  $\beta$ -Sulfatoethyl und  $\beta$ -Thiosulfatoethyl. Y steht bevorzugt für Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl und insbesondere für Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

Hal bedeutet vorzugsweise Brom.

k und l stehen unabhängig voneinander bevorzugt für die Zahl 2 oder 3.

Besonders bevorzugt steht k für die Zahl 3 und l für die Zahl 2.

Bevorzugt als Reaktivfarbstoffe der Formel (1) sind die Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_5$ , B,  $X_1$ ,  $X_2$ , Y, Z und s jeweils die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung haben.

Besonders bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel (1a), worin

$R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff sind,

$(R_5)_s$  für s gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Sulfo, Methyl oder Methoxy steht,

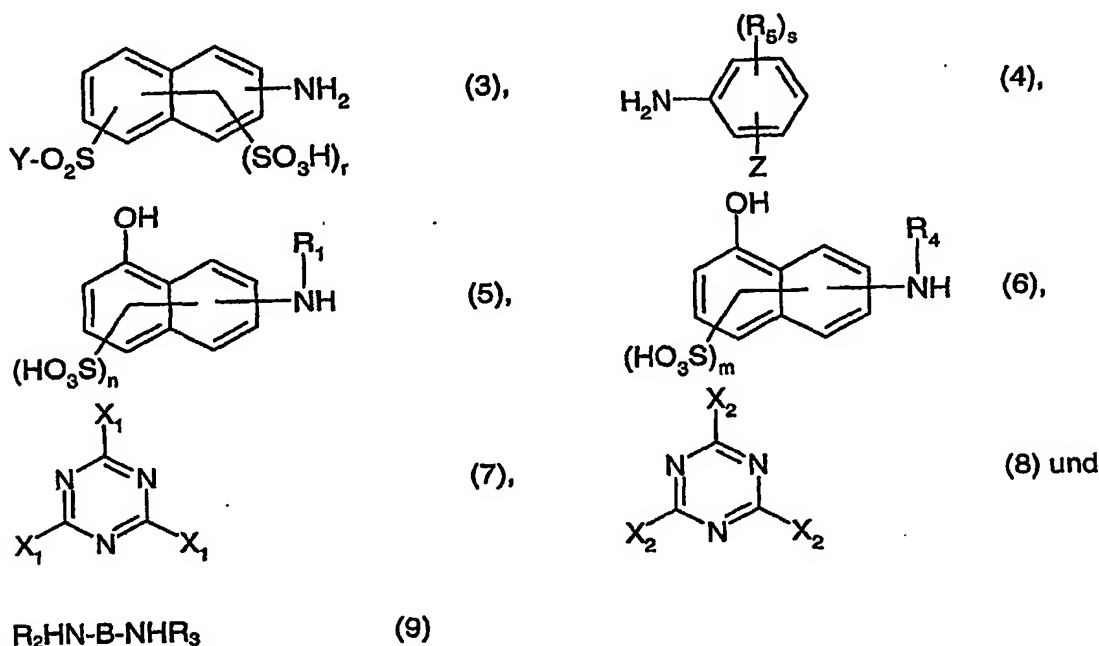
B einem Rest der Formel  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-$  oder  $-(\text{R}_7)\text{CH}-\text{CH}_2-$  entspricht, worin  $\text{R}_7$  Methyl bedeutet,

$X_1$  und  $X_2$  Chlor sind,

s eine ganze Zahl von 0 bis 2, vorzugsweise 0, ist, und

Z eine faserreaktive Gruppe der oben genannten Formel (2a) bedeutet, worin Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man je in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



in geeigneter Reihenfolge miteinander umgesetzt, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $B$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $r$  und  $s$  jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung haben.

Als Cyanurhalogenid der Formeln (7) und (8) eignen sich Cyanurchlorid oder Cyanurfluorid und insbesondere Cyanurchlorid.

Die Verbindungen der Formeln (7) und (8) sind identisch oder nicht identisch und vorzugsweise identisch.

Als Verbindungen der Formeln (5) und (6) kommen z.B. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure), 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure (K-Säure), 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure ( $\gamma$ -Säure), 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (I-Säure) und ferner 2-Methylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure (N-Methyl-I-Säure) in Betracht. Bevorzugt sind H-Säure und K-Säure und insbesondere H-Säure.



Die Verbindungen der Formeln (5) und (6) sind identisch oder nicht identisch und vorzugsweise identisch.

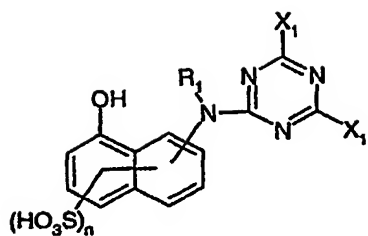
Als Verbindung der Formel (3) kommt z.B. 2-Amino-6-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)naphthalin, 2-Amino-6-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)naphthalinsulfonsäure oder 2-Amino-8-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)naphthalin-6-sulfonsäure in Betracht. 2-Amino-6-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)naphthalinsulfonsäure erhält man beispielsweise durch Sulfierung und Sulfatierung von 2-Amino-6-( $\beta$ -hydroxyethylsulfonyl)naphthalin mit Schwefelsäure nach an sich bekannten Verfahren.

Die Diazotierung der Verbindungen der Formeln (3) und (4) und ihre Kupplung z.B. auf die Verbindungen der Formeln (5) und (6) bzw. einem Umsetzungsprodukt der Verbindungen der Formeln (5) und (7) und (6) und (8) erfolgt in üblicher Weise, z.B. indem man die Verbindung der Formel (3) bzw. (4) in mineralsaurer Lösung, z.B. salzsaurer Lösung mit einem Nitrit, z.B. Natriumnitrit, bei niedriger Temperatur, z.B. bei 0 bis 5°C, diazotiert und anschliessend in neutralem bis leicht saurem Medium, z.B. bei pH 3 bis 7 und bevorzugt 5 bis 6,5, und niedrigen Temperaturen, z.B. 0 bis 30°C, mit der entsprechenden Kupplungskomponente kuppelt.

Die Kondensationsreaktionen z.B. zwischen den Verbindungen der Formeln (5) und (7) und (6) und (8), und dem Umsetzungsprodukt der Verbindungen der Formeln (3), (5) und (7) und (4), (6) und (8) mit dem Diamin der Formel (9) erfolgen im allgemeinen analog zu bekannten Verfahren, in der Regel in wässriger Lösung bei Temperaturen von z.B. 0 bis 50°C und einem pH-Wert von z.B. 4 bis 10.

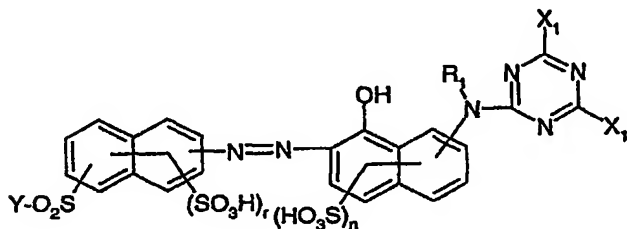
Da die oben angegebenen Verfahrensschritte in unterschiedlicher Reihenfolge, gegebenenfalls auch gleichzeitig, ausgeführt werden können, sind verschiedene Verfahrensvarianten möglich. Im allgemeinen führt man die Umsetzung schrittweise durch, wobei sich die Reihenfolge der einfachen Reaktionen zwischen den einzelnen Reaktionskomponenten vorteilhafterweise nach den besonderen Bedingungen richtet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird:

(i) in etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel (5) mit in etwa einem Moläquivalent Cyanurhalogenid der Formel (7) kondensiert und auf das erhaltene Produkt der Formel



(10a)

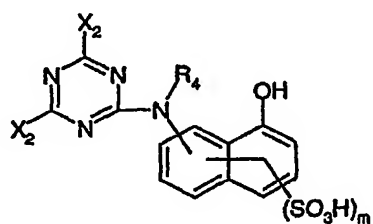
in etwa ein Moläquivalent der diazotierten Verbindung der Formeln (3) gekuppelt, wobei die Verbindung der Formel



(10b)

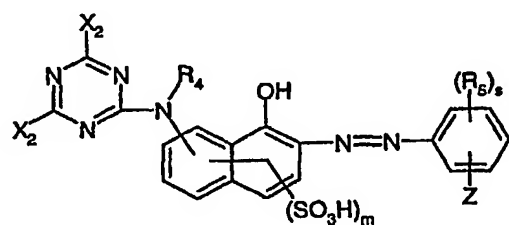
erhalten wird;

(ii) in etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel (6) mit in etwa einem Moläquivalent Cyanurhalogenid der Formel (8) kondensiert und auf das erhaltene Produkt der Formel



(11a)

in etwa ein Moläquivalent der diazotierten Verbindung der Formeln (4) gekuppelt, wobei die Verbindung der Formel



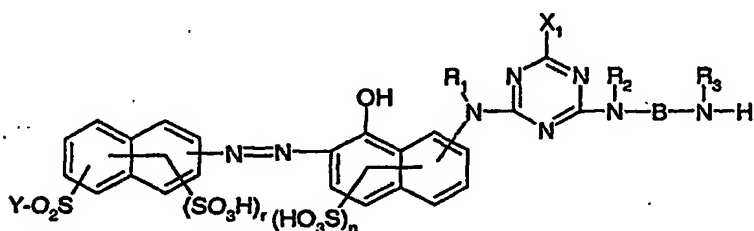
(11b)

erhalten wird; und

(iii) in etwa ein Moläquivalent eines Diamins der Formel (9) mit in etwa einem Moläquivalent einer der gemäss (i) und (ii) erhaltenen Verbindungen der Formel (10b) und (11b)

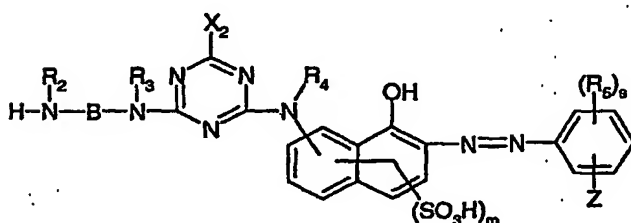
kondensiert, wobei

die Verbindung der Formel



(10c)

oder



(11c)

erhalten wird; und

die Verbindung der Formel (10c) oder (11c) mit jeweils in etwa einem Moläquivalent der anderen gemäss (i) und (ii) erhaltenen Verbindung der Formel (10b) oder (11b) kondensiert.

Die Verbindungen der Formeln (3), (4), (5), (6), (7), (8) und (9) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind faserreaktiv. Unter faserreaktiven Verbindungen sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- oder Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und gegebenenfalls mit den Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, wie hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen

Fasermaterialien. Als Beispiele seien Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane, und insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art genannt. Solche cellulosehaltige Fasermaterialien sind beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen, insbesondere baumwollhaltigen, Fasermaterialien. Weiterhin können sie zum Färben oder Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulard-Färbeverfahren, wonach die Ware mit wässrigen, gegebenenfalls salzhaltigen Farbstofflösungen imprägniert wird, und die Farbstoffe nach einer Alkalibehandlung oder in Gegenwart von Alkali, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung oder durch mehrstündiges Lagern bei Raumtemperatur fixiert werden. Nach dem Fixieren werden die Färbungen oder Drucke mit kaltem und heissem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines dispergierend wirkenden und die Diffusion der nicht fixierten Anteile fördernden Mittels gründlich gespült.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Reaktivität, gutes Fixiervermögen und ein sehr gutes Aufbauvermögen aus. Sie können daher nach dem Ausziehfärbeverfahren bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern beim Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich auch besonders zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle oder Seide oder von Mischgeweben, die Wolle oder Seide enthalten.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffen hergestellten Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem

als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Ueberfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierbarkeit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthalten, wobei für  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , B, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y, Z, n, m, r und s jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die in den Tinten verwendeten Farbstoffe sollten vorzugsweise salzarm sein, d.h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Farbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzgehalte aufweisen, können z.B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% und insbesondere 3 Gew.-%, bevorzugt.

Die Tinten können mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder Isobutanol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone oder Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Diacetonalkohol; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon, Polyalkylenglykole, wie z.B. Polyethylenglykol, oder Polypropylenglykol; C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenglykole und Thioglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Thiodiglykol, Hexylenglykol und Diethylenglykol; weitere Polyole, wie z.B. Glycerin oder 1,2,6-Hexantriol; und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol oder 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol; bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere 1,2-Propylenglykol, üblicherweise in einer

Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten noch Lösungsvermittler, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können, u.a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Methylhydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden genannt.

Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z.B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat, Phosphat, Polyphosphat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpentapolyphosphat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8,5, einzustellen.

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside oder Feuchthaltemittel enthalten.

Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Feuchthaltemittel kommen z.B. Harnstoff oder eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder

Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, in den erfindungsgemässen Tinten in Betracht.

Bevorzugt sind Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s, insbesondere 1 bis 20 mPa·s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa·s aufweisen.

Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie z.B. schaumdämpfende Mittel oder insbesondere das Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmende Stoffe, enthalten. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Tinten sind insbesondere für die Verwendung in Aufzeichnungssystemen solcher Art geeignet, bei welchen eine Tinte aus einer kleinen Öffnung in Form von Tröpfchen ausgepresst wird, welche gegen ein Substrat gerichtet werden, auf welchem ein Bild entsteht. Geeignete Substrate sind z.B. Papier, textile Fasermaterialien oder Kunststoff-Folien. Geeignete Aufzeichnungssysteme sind z.B. handelsübliche Tintenstrahldrucker für die Anwendung im Papier- oder Textildruck, oder Schreibgeräte wie Füllfederhalter oder Kugelschreiber und insbesondere Tintenstrahldrucker.

Je nach Art der Verwendung ist es gegebenenfalls erforderlich z.B. die Viskosität oder andere physikalische Eigenschaften der Tinte, insbesondere solche, die einen Einfluss auf die Affinität zum jeweiligen Substrat haben, entsprechend anzupassen.

Als Beispiele für Papier, das mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden kann seien handelsübliches Ink-Jet Papier, Photopapier, Glanzpapier, mit Kunststoff beschichtetes Papier, wie z.B. Epson Ink-Jet Paper, Epson Photo Paper, Epson Glossy Paper, Epson Glossy Film, HP Special Ink-Jet Paper, Encad Photo Gloss Paper, Ilford Photo Paper genannt. Kunststoff-Folien, die mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden können sind beispielsweise transparent oder milchig/undurchsichtig. Geeignete Kunststoff-Folien sind z.B. 3M Transparency-Film.

Als textile Fasermaterialien kommen beispielsweise stickstoffhaltige oder hydroxygruppenhaltige Fasermaterialien, wie z.B. textile Fasermaterialien aus Cellulose, Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, vorzugsweise Cellulose, in Betracht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien, vorzugsweise textilen Fasermaterialien oder Papier und insbesondere textilen Fasermaterialien, nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte verwendet, die einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthält, wobei für  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $B$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $r$  und  $s$  jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und recycelt werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemäße Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemäße Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

Die hergestellten Aufzeichnungen, beispielsweise Drucke, zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Farbstärke und eine hohe Farbbrillanz sowie guten Licht- und Nassechtheitseigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.



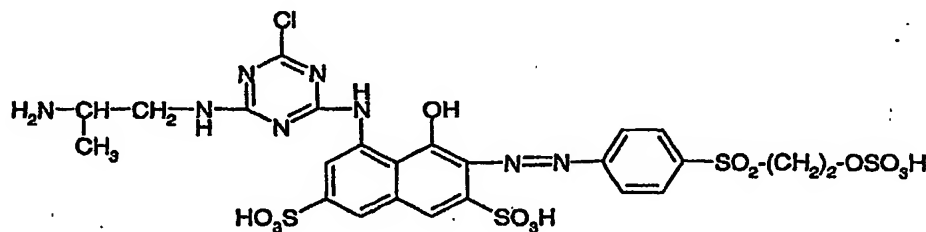
**Beispiel 1:**

(a) 19 Teile Cyanurchlorid werden mit 50 Teilen Eis/Wasser und 5 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat unter Zusatz eines Netzmittels kräftig durchmischt. Zu der entstandenen Suspension wird eine neutrale Lösung von 32 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) so zugetropft, dass die Reaktionsmischung einen pH-Wert von 3 nicht überschreitet. Man hält danach noch für 2 Stunden den pH-Wert bei 3 durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung.

(b) 28 Teile 2-(4-Aminophenylsulfonyl)ethyl-hydrogensulfat (4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)anilin) werden in 300 Teilen Wasser suspendiert und mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung bei pH 6 gelöst, auf 0°C abgekühlt, mit 7 Teilen Natriumnitrit, 50 Teilen Eis und 30 Teilen konz. HCl versetzt und 2 Stunden diazotiert. Danach wird überschüssiges Nitrit mit Sulfaminsäure vernichtet.

(c) Die Diazolösung gemäss (b) wird in ca. 30 Minuten zur Reaktionsmischung gemäss (a) gegeben, der pH-Wert innerhalb drei Stunden mit gesättigter Natriumacetat-Lösung auf 4,5 angehoben und die Temperatur zwischen 0 und 5°C gehalten.

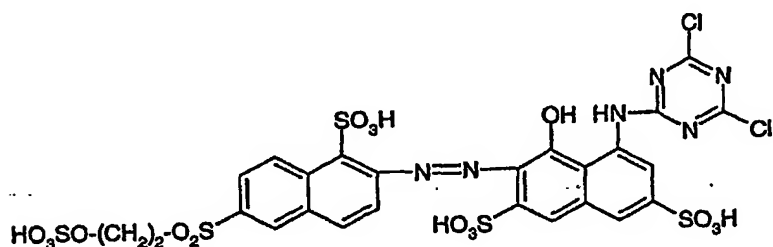
(d) Nachdem die Kupplung komplett ist, gibt man zur erhaltenen Reaktionsmischung eine mit Salzsäure neutralisierte Lösung von 15 Teilen 1,2-Diaminopropan in 150 Teilen Wasser, hält den pH-Wert mit 4N Natronlauge bei 5 und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsprodukt der Formel



durch Zugabe von Kaliumchlorid ausgefällt, abfiltriert, mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung gewaschen und im Vakuum bei 40°C getrocknet.

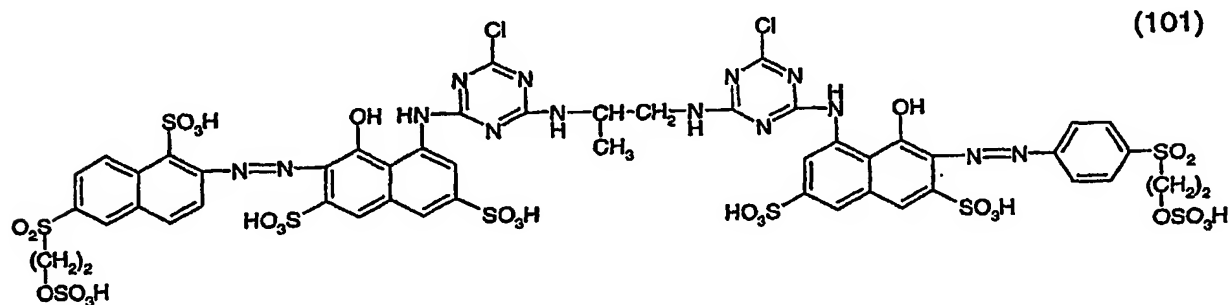
(e) 41 Teile 2-Amino-6-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)naphthalinsulfonsäure werden in 400 Teilen Wasser suspendiert, mit 7 Teilen Natriumnitrit, 50 Teilen Eis und 30 Teilen konzentrierter

Salzsäure versetzt und drei Stunden lang gerührt. Nach der Zerstörung von überschüssigem Nitrit mit Sulfaminsäure wird die Suspension zu einem weiteren Ansatz der Reaktionsmischung gemäss (a) getropft und der pH-Wert mit festem Natriumacetat innerhalb von 2 Stunden auf 4,5 erhöht, wobei sich nach erfolgter Kupplung die Verbindung der Formel



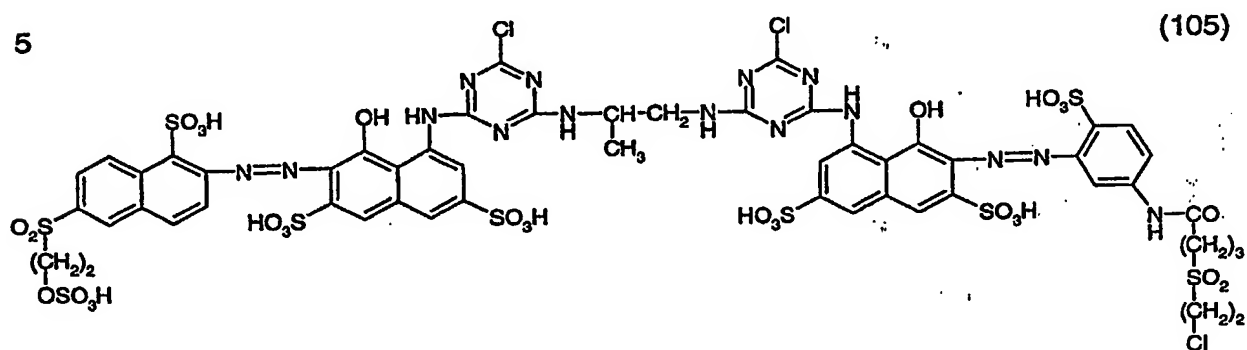
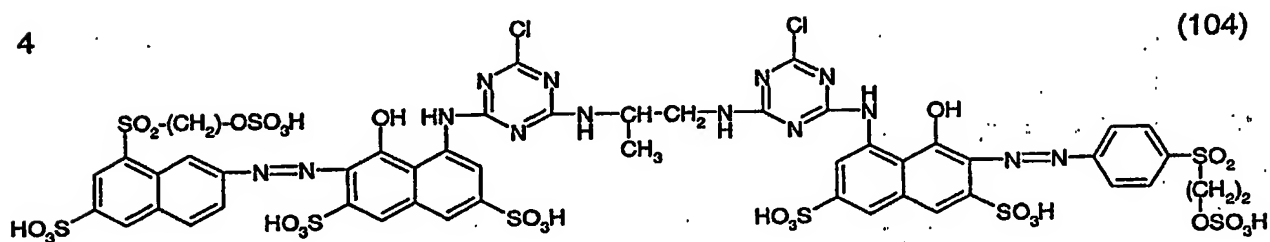
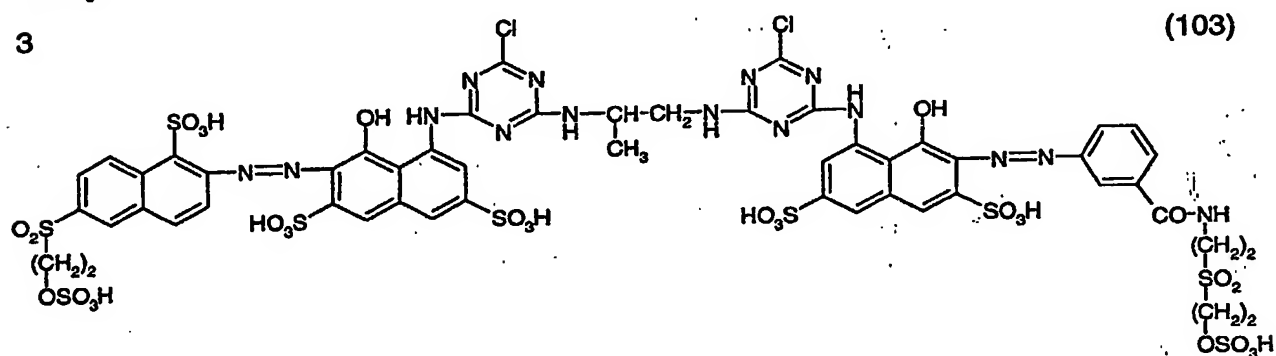
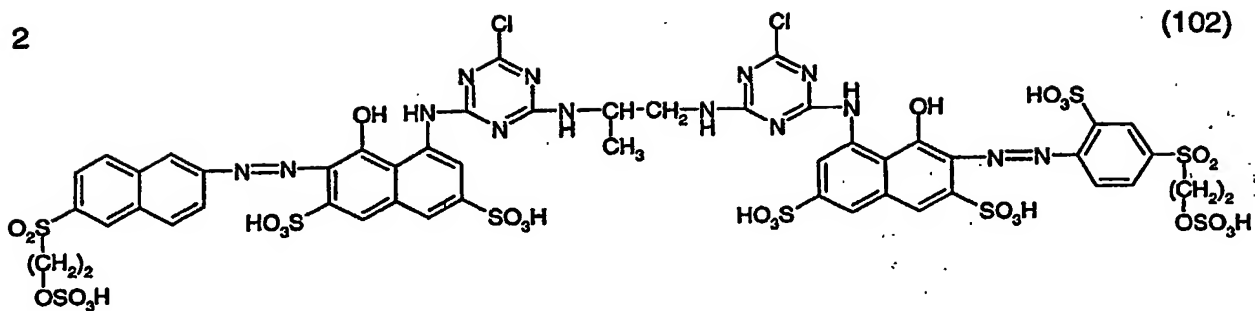
ergibt.

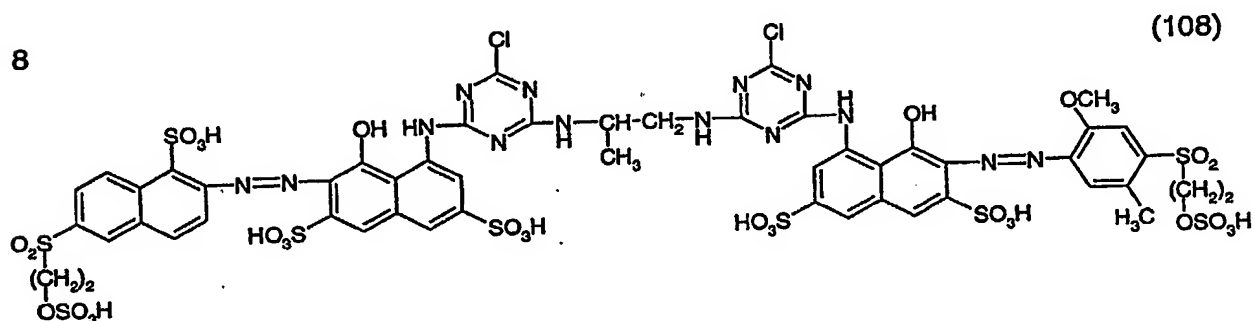
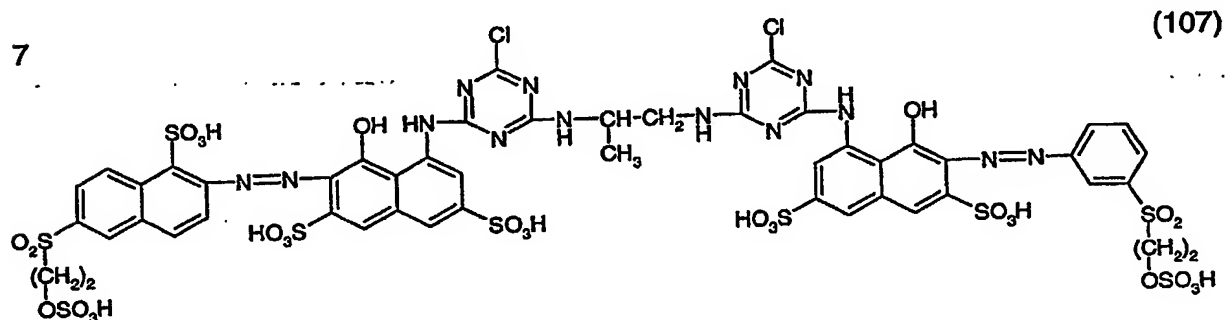
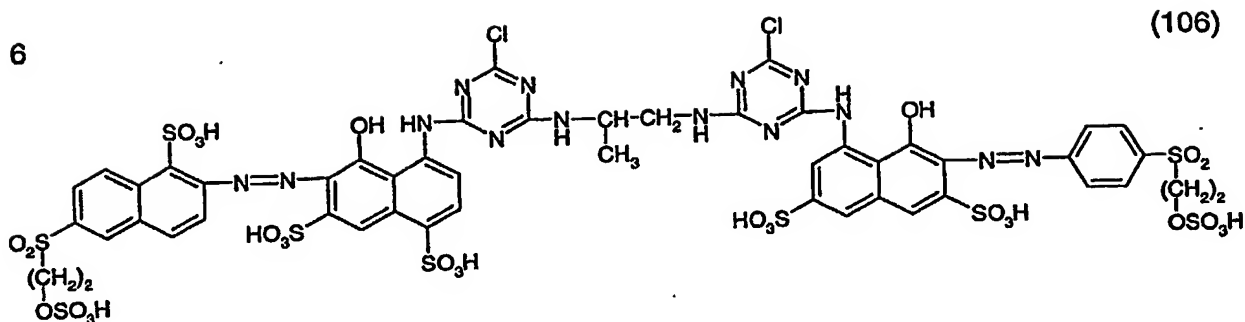
(f) 80 Teile der gemäss (d) hergestellten Verbindung werden in 600 Teilen warmen Wasser suspendiert und bei pH 8,5 zu der gemäss (e) hergestellten Reaktionsmischung getropft. Man hält den pH für die Dauer der Kondensation mit verdünnter Natriumhydroxid-Lösung bei 8,5, erwärmt dann auf 30°C und hält den pH-Wert für 30 Minuten bei 11. Nach Neutralisation mit verdünnter Salzsäure wird die Reaktionsmischung dialytisch weitgehend entsalzt und im Vakuum eingeengt. Man erhält die Verbindung der Formel



die Baumwolle in einer roten Nuance mit guten Allgemeinechtheiten färbt.

Beispiele 2-8: Analog wie im Beispiel 1 beschrieben lassen sich die folgenden Farbstoffe herstellen, die jeweils Cellulose in einer roten Nuance mit guten Allgemeinechtheiten färben.





### Färbevorschrift I

In 1500 Teile eines Färbebads, welches 45 g/l Natriumchlorid und 2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Reaktivfarbstoffs enthält, geht man bei 60°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 g/l kalziniertes Soda zugegeben. Man färbt weitere 45 Minuten bei dieser Temperatur. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Alternativ zur angegebenen Vorschrift kann statt bei 60°C auch bei 80°C gefärbt werden.

### Färbevorschrift II

Es werden 0,1 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 in 200 Teilen Wasser gelöst und 0,5 Teile Natriumsulfat, 0,1 Teile eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf dem Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid) sowie 0,5 Teile Natriumacetat zugegeben. Dann wird der pH mit Essigsäure (80%) auf einen Wert von 5,5 gestellt. Das Färbebad wird 10 Minuten auf 50°C erwärmt und es werden dann 10 Teile eines Wollgewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von ca. 50 Minuten auf eine Temperatur von 100°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Danach lässt man auf 90°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das Wollgewebe wird mit warmem und kaltem Wasser gewaschen, anschliessend geschleudert und getrocknet.

### Druckvorschrift I

3 Teile der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdünnung, enthaltend 50 Teile 5 %-ige Natriumalginatverdünnung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfon-saures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

### Druckvorschrift II

(a) Mercerisiertes Baumwoll-Satin wird mit einer Flotte, enthaltend 30 g/l Natriumcarbonat und 50 g/l Harnstoff, foulardiert (Flottenaufnahme 70%) und getrocknet.

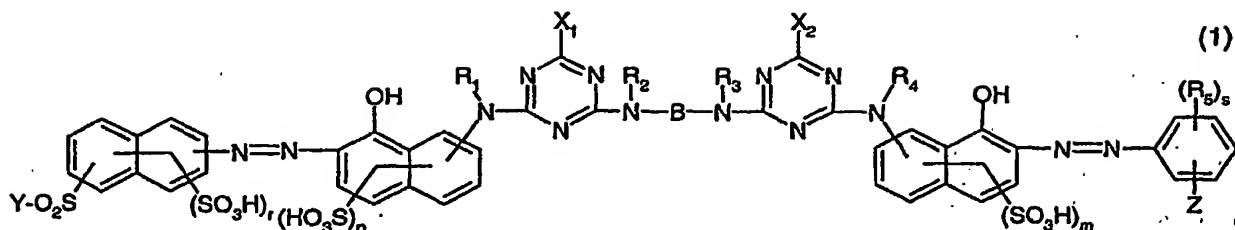
(b) Auf das gemäss Schritt (a) vorbehandelte Baumwoll-Satin wird eine wässrige Tinte, enthaltend

- 15 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs der Formel (101) gemäss Beispiel 1
- 15 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und
- 70 Gew.-% Wasser

mit einem Drop-on-Demand Inkjet-Kopf (Bubble Jet) aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattdampf fixiert, kalt gespült, kochend ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet.

## Patentansprüche

### 1. Reaktivfarbstoffe der Formel (1)



worin

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten,

$(R_5)_s$  für  $s$  gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Sulfo, Carboxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy steht,

$B$  ein aliphatisches Brückenglied ist,

$X_1$  und  $X_2$  Halogen sind,

$r$  eine ganze Zahl von 0 bis 2,

$s$  eine ganze Zahl von 0 bis 3, und

$n$  und  $m$  unabhängig voneinander die Zahl 1 oder 2 bedeuten, und

$Z$  eine faserreaktive Gruppe der Formel

$-SO_2-Y$  (2a),

$-NH-CO-(CH_2)_k-SO_2-Y$  (2b),

$-CONH-(CH_2)_l-SO_2-Y$  (2c),

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$  (2d) oder

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$  (2e)

ist, worin

$Hal$  für Chlor oder Brom steht,

$k$  und  $l$  unabhängig voneinander für die Zahl 2, 3 oder 4 stehen, und

$Y$  Vinyl oder einen Rest  $-CH_2-CH_2-U$  bedeutet und  $U$  eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

### 2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, sind.

3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass B einen Rest der Formel  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-$  oder  $-(\text{R}_7)\text{CH}-\text{CH}_2-$  bedeutet, worin  $\text{R}_7$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl, ist.

4. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  Chlor bedeuten.

5. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass n und m jeweils die Zahl 2 bedeuten.

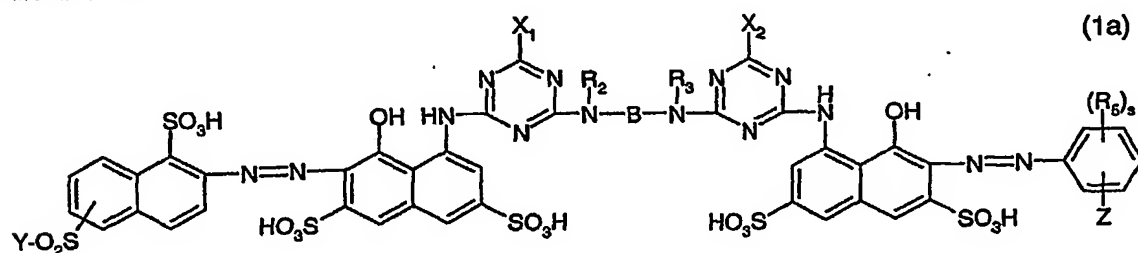
6. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Z ein Rest der Formel



ist, worin,

Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl bedeutet.

7. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

$\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Wasserstoff sind,

$(\text{R}_5)_s$  für s gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Sulfo, Methyl oder Methoxy steht,

B einem Rest der Formel  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-$  oder  $-(\text{R}_7)\text{CH}-\text{CH}_2-$  entspricht, worin  $\text{R}_7$  Methyl bedeutet,

$\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  Chlor sind,

s eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, und

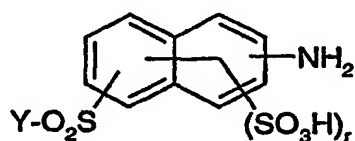
Z eine faserreaktive Gruppe der oben genannten Formel



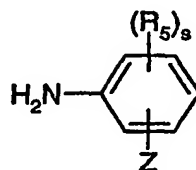
(2a)

bedeutet, worin Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl ist.

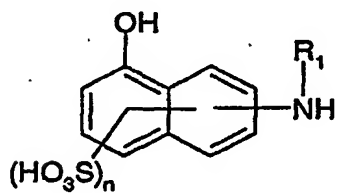
8. Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man je in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



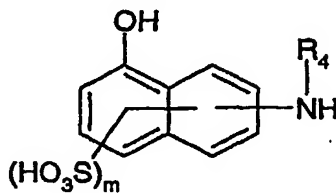
(3),



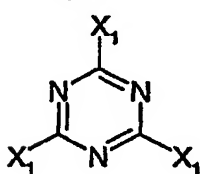
(4),



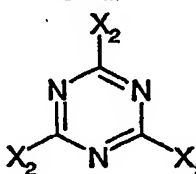
(5),



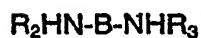
(6),



(7),



(8) und



(9)

in geeigneter Reihenfolge miteinander umgesetzt, wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ , B,  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ , Y, Z, n, m, r und s jeweils die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

9. Verwendung von Reaktivfarbstoffen gemäss Anspruch 1 oder die gemäss Anspruch 8 hergestellten Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.



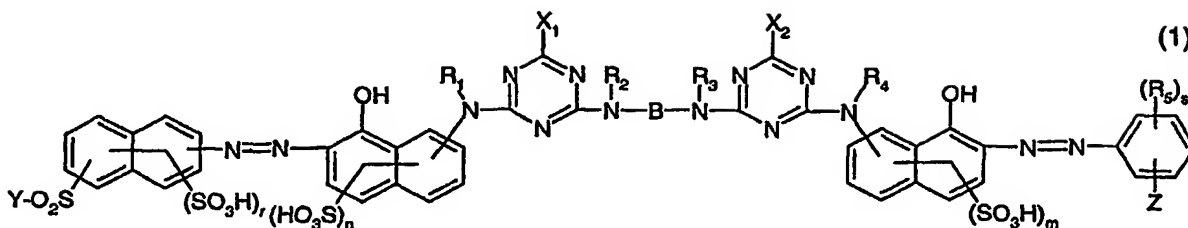
10. Verwendung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

11. Wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthalten.

12. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte gemäss Anspruch 11 verwendet.

## Zusammenfassung

### Reaktivfarbstoffe der Formel (1)



worin

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten,

$(R_5)_s$  für  $s$  gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Sulfo, Carboxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy steht,

$B$  ein aliphatisches Brückenglied ist,

$X_1$  und  $X_2$  Halogen sind,

$r$  eine ganze Zahl von 0 bis 2,

$s$  eine ganze Zahl von 0 bis 3, und

$n$  und  $m$  unabhängig voneinander die Zahl 1 oder 2 bedeuten, und

$Z$  eine faserreaktive Gruppe der Formel



ist, worin

$\text{Hal}$  für Chlor oder Brom steht,

$k$  und  $l$  unabhängig voneinander für die Zahl 2, 3 oder 4 stehen, und

$Y$  Vinyl oder einen Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$  bedeutet und  $U$  eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, eignen sich zum Färben cellulose- oder amidgruppenhaltiger Fasermaterialien.

*Tom* EP 2004/050314



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**